

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 220/04, A61K 7/48		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22357 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00903 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. April 1993 (14.04.93)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(30) Prioritätsdaten: P 42 13 283.5 23. April 1992 (23.04.92) DE		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : SCHADE, Christian [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-6710 Frankenthal (DE). WEKEL, Hans-Ulrich [DE/DE]; Bruchstrasse 66, D-6701 Ellerstadt (DE). FROSCH, Franz [DE/DE]; Auf dem Koeppel 112, D-6702 Bad Duerkheim (DE). WESTENFELDER, Horst [DE/DE]; Mueller-Thurgau-Weg 6, D-6730 Neustadt (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<p style="text-align: right;">43168 085403</p>			
(54) Title: USE OF COPOLYMERS OF CARBOXYLIC ACIDS AND LONG-CHAINED COMPOUNDS WITH ISOLATED MULTIPLE C-C BONDS AS THICKENING OR DISPERSING AGENTS			
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON COPOLYMERISATEN AUS CARBONSÄUREN UND LANGKETTIGEN VERBINDUNGEN MIT ISOLIERTEN C-C-MEHRFACHBINDUNGEN ALS VERDICKE- ODER DISPERGIERMITTEL			
(57) Abstract			
<p>The use of copolymers obtainable by the radically initiated polymerisation of A) 50 to 99.9 wt % of an olefinically unsaturated C₃ to C₅ monocarboxylic acid, an olefinically unsaturated C₄ to C₈ dicarboxylic acid or its anhydride, or a mixture of such carboxylic acids or carboxylic acid anhydrides with B) 0.1 to 50 wt % of one or more long-chained compounds with isolated multiple C-C bonds from the group (1) mono or polyunsaturated C₈ to C₃₀ monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups and their alkaline metal and earth alkaline metal salts, alkyl esters, amides, sorbitane esters, glycerine esters and polyglycerine esters, (2) mono or polyunsaturated aliphatic C₈ to C₃₀ amines, (3) mono or polyunsaturated C₈ to C₃₀ alcohols and esters thereof with saturated C₁ to C₄ monocarboxylic acids, (4) to (C₈ to C₃₀ alkyl) vinyl ether which may incorporate up to 25 alkylene oxide units, and (5) final and medium-position C₁₃ to C₃₀ alkenes; C) 0 to 49.9 wt % of other copolymerisable monomers, and D) 0 to 10 wt % of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as cross-linking agents, as thickening or dispersing agents, especially in cosmetic and pharmaceutical preparations.</p>			

(57) Zusammenfassung Verwendung von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe (1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern und Polyglycerinestern, (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine, (3) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie Ester hieraus mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren, (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und (5) end- und mittelständiger C₁₃- bis C₃₀-Alkene, C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer, als Verdickungs- oder Dispergiermittel insbesondere in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	PR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Mongolei	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MJ	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolie	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verwendung von Copolymerisaten aus Carbonsäuren und langket-
tigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen als
Verdickungs- oder Dispergiermittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copo-
lymerisaten aus Carbonsäuren, langkettigen Verbindungen mit
10 isolierten C-C-Mehrfachbindungen und gegebenenfalls weiteren
copolymerisierbaren Monomeren und Vernetzern als Verdik-
kungs- oder Dispergiermittel z.B. in kosmetischen oder phar-
mazeutischen Zubereitungen sowie diese Copolymerisate ent-
haltende kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen. Da
15 ein Teil der Copolymerisate neue Stoffe darstellt, betrifft
die Erfindung weiterhin diese neuen Copolymerisate.

Als übliche Verdickungsmittel oder Viskositätsregler werden
Copolymerisate aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie
20 (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und
hydrophoben Comonomeren wie (Meth)Acrylsäureestern, α -Olefi-
nen mit 2 bis 12 C-Atomen oder Vinyletheren wie Vinylmethyl-
ether sowie gegebenenfalls geringen Mengen eines Vernetzers
eingesetzt. Derartige Copolymerisate sind beispielsweise in
25 der EP-A 328 725 (1) und der EP-A 435 066 (2) beschrieben.

Aus der US-A 3 755 272 (3) sind Copolymerisate aus unver-
zweigten α -Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen und (Meth)Acryl-
säure bekannt. Diese Copolymerisate eignen sich zur Herstel-
30 lung von Elektrotauchlackierungen, wasserlöslichen Lacken,
Bodenbeschichtungen und Textilbehandlungsmitteln.

Die EP-A 047 009 (4) betrifft Copolymerisate aus 70 bis
93 Gew.-% teil- oder vollneutralisierter Acrylsäure, 7 bis
35 30 Gew.-% eines α -Olefins mit 6 bis 18 C-Atomen und gegebe-
nenfalls geringen Mengen eines Vernetzungsmittels. Diese Co-
polymerisate finden Verwendung als wasserabsorbierendes Ma-
terial in Form von beispielsweise Filmen, Fasern oder Gewe-
ben auf dem Sektor der Medizin und Körperpflege. Weiterhin
40 wird das Copolymerisat noch als Flockungsmittel bei der Was-
serbehandlung empfohlen.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verdickungsmittel oder Viskositätsregler weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So sind diese Mittel oft nicht ausreichend hydrolysestabil und neigen unter den Anwendungsbedingungen zu Zersetzung.

- 5 Einige dieser Mittel weisen ein nicht unerhebliches toxisches Potential auf, was bei einer kosmetischen Verwendung von besonderer Bedeutung ist. Auch ist häufig die Stabilität der mit diesen Mitteln hergestellten kosmetischen Zubereitungen, insbesondere von Emulsionen, noch nicht optimal, vor
10 allem die Stabilität gegenüber Elektrolyten ist verbess-
rungsbedürftig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Verdickungs- und Dispergiermittel für kosmetische Zubereitungen
15 bereitzustellen, welche die geschilderten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Copolymerisaten, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation
20 von

- A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder
25 einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäurean-
hydride mit
- B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Ver-
bindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der
30 Gruppe
- (1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Mono-
carbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen
tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdal-
35 kalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitane-
stern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
- (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer
C₈- bis C₃₀-Amine,

- (3) ein- oder mehrfach ungesättigte C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,
- 5 (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- 10 (5) end- und mittelständiger C₁₃- bis C₃₀-Alkene,
- C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- 15 D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,
- als Verdickungs- oder Dispergiermittel gefunden.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß verwendete Copolymerisat aufgebaut aus
- A) 75 bis 99,45 Gew.-%, insbesondere 94 bis 98,9 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
- 25 B) 0,5 bis 24,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5,9 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
- 30 C) 0 bis 24,45 Gew.-%, insbesondere 0 bis 4,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- D) 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.
- 35 Als Komponente A eignen sich vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, daneben aber auch Crotonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.
- 40 Unter langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B sind solche mit isolierten acetylenischen Drei-fachbindungen und insbesondere solche mit isolierten olefi-

nischen Doppelbindungen zu verstehen. Unter "isoliert" ist zu verstehen, daß beim Vorliegen mehrerer solcher C-C-Mehrfachbindungen diese nicht konjugiert sind und auch nicht mit funktionellen Gruppen mit π -Elektronensystemen, z.B. Carboxyl- oder Carbonylgruppen, in Wechselwirkung treten.

- Als langkettige Carbonsäuren (1) für die Komponente B kommen insbesondere natürlich vorkommende ungesättigte Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, Nervonsäure, α -Hydroxynervonsäure, 10 Elaidinsäure, Erucasäure, Stearolsäure, Palmitoleinsäure, Vaccensäure, Linolsäure, Linolensäure, Petroselinsäure, Arachidonsäure oder Ricinolsäure, in Betracht. Bevorzugt werden hiervon C₁₄- bis C₂₄-Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen.
- 15 Die Carbonsäuren (1) können in der Säureform oder als Alkalimetallsalze, insbesondere Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Erdalkalimetallsalze, insbesondere als Calciumsalze, eingesetzt werden.
- 20 Als Ester langkettiger Carbonsäuren (1) dienen die C₁- bis C₄-Alkylester wie die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Bu-tyl- oder tert.-Butylester, z.B. Ölsäuremethylester, die Ester langkettiger C₁₄- bis C₂₄-Alkohole mit 1 bis 4 C-C Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen, 25 wie Ölsäureoleylester, Sorbitanester wie Sorbitanmono- oder Sorbitansesquioleat sowie die Glycerin- und Polyglycerinester, z.B. Mono-, Di- und Triglyceride wie Glycerintrioleat, also auch natürlich vorkommende Fette (Lipide).
- 30 Geeignet sind weiterhin Amide aus den beschriebenen Carbonsäuren und zahlreichen Aminen, beispielsweise Ölsäurediethanolamid, -isopropanolamid oder -dibutylamid.
- Als langkettige Amine (2) für die Komponente B eignen sich 35 insbesondere aliphatische primäre C₁₄- bis C₂₄-Amine mit 1 bis 4 C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen, z.B. Oleylamin.
- 40 Als langkettige Alkohole (3) für die Komponente B dienen vor allem primäre C₁₄- bis C₂₄-Alkohole mit 1 bis 4 C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen, sowie Ester hieraus mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren

wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure. Beispiele für (3) sind Oleylalkohol und Oleylacetat.

Ebenfalls gut geeignet als Komponente B sind Öle natürlichen Ursprungs, insbesondere Öle pflanzlichen Ursprungs, sowie natürliche Wachse und tierische Talge, Fette und Schmalze, welche die genannten Verbindungen (1) bis (3) enthalten. Geeignete Beispiele hierfür sind Kokos-, Palmkern-, Palm-, Erdnuß-, Soja-, Rüb-, Sonnenblumen-, Igoba-, Oliven-, Sesam-, Baumwollsamen-, Lein-, Distel-, Mais-, Ricinus- oder Fischöl.

Als langkettige Alkylvinylether (4), welche bis zu 25, vorzugsweise bis zu 10, insbesondere bis zu 7 Alkylenoxid-Einheiten, z.B. Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten oder Mischungen hieraus, eingebaut enthalten können, sind beispielsweise n-Octylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Nonylvinylether, iso-Nonylvinylether, n-Decylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Tridecylvinylether, iso-
20 Tridecylvinylether, n-Tetradecylvinylether, n-Hexadecylvinylether, n-Octadecylvinylether, n-Eicosylvinylether oder Octadecyl-heptaethylenoxy-vinylether zu nennen. Besonders bevorzugt werden (C_{10} - bis C_{25} -Alkyl)vinylether.

25 Als langkettige end- und mittelständige Alkene (5) eignen sich insbesondere endständige C_{14} - bis C_{24} -Alkene (α -Olefine). Beispiele für (5) sind 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosaen, 1-Tetracosan sowie
30 C_{20}/C_{24} - und C_{20}/C_{30} -Gemische oder -Schnitte der entsprechenden Olefin-Fraktionen.

Als weitere copolymerisierbare Monomere C zur geringfügigen Modifizierung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate eignen sich beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, C_1 - bis C_{18} -Alkyl(meth)acrylate, z.B. Methyl(meth)-acrylat, Ethyl(meth)acrylat oder Stearyl(meth)acrylat, (Meth)Acrylamid oder N-(C_1 - bis C_{18} -Alkyl)(meth)acrylamide, z.B. N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid oder N-tert.-Octyl(meth)acrylamid, Vinylester von C_1 -
40 C_{18} -Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Versatricsäurevinylester, Hydroxyalkylenmono(meth)acrylester mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette oder (Meth)acrylester von Polyethylenglycolmonomethyl- und

-ethylalkoholen mit 1 bis 25 Ethylenoxideinheiten im Molekül, z.B. Ethyldiglycolacrylat.

Als Vernetzer-Komponente D dienen olefinisch mehrfach ungesättigte Verbindungen wie insbesondere Divinylbenzol, Divinylethylenharnstoff, Diallylweinsäurediamid, Methylenbisacrylamid, (Meth)Acrylester von mehrfunktionellen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Alkylenglykolen mit 2 bis 6 C-Atomen in der Alkylengruppe, Polyethylenglykolen 5 oder Polypropylenglykolen, Allylester der (Meth)Acrylsäure, Oleyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylamid, Trivinylcyclohexan, Triallyltriazintron und Allylether von Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Saccharose mit mindestens zwei Allylethereinheiten pro Molekül. Besonders bevorzugt werden 10 15 Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsaccharose, Methacrylsäureallylester, Trimethylolpropandiallylether und Methylenbisacrylamid.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate können die Monomere A bis D im Prinzip nach allen bekannten Verfahren polymerisiert werden. Eine besonders gut geeignete Herstellungsmethode ist die Fällungspolymerisation, bei der die Monomeren, nicht aber das Polymere im eingesetzten Lösungsmittel-System löslich sind. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische wie Toluol oder Xylool, halogenierte wie 1,1,1-Trichlorethan oder Methylenchlorid sowie insbesondere semipolare Solventien wie Ketone mit 3 bis 6 C-Atomen und C₂- bis C₆-Alkylester der Ameisen- und Essigsäure, weiterhin unpolare Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclohexan oder Petrolether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Besonders gut geeignet sind auch aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Die Polymerisation wird in Gegenwart einer Radikale bildenden Verbindung wie organischen Azo- oder Peroxoverbindungen durchgeführt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Diacylperoxide wie Dilauroyl-, Didecanoyl- und Dioctanoylperoxid oder Perester wie tert.-Butylperoctanoat, tert.-Butylperpivalat, 35 40 tert.-Amylperpivalat oder tert.-Butylperneodecanoat sowie Azoverbindungen wie Dimethyl-2,2'-azobis(isobutyrat),

2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril).

Der Polymerisationsmischung können in geringer Menge Wasser,
5 Alkohole, Schutzkolloide, Emulgatoren oder auch größere Mengen einer Base, z.B. Kaliumcarbonat, zugesetzt werden. Das Molekulargewicht der Polymeren kann gewünschtenfalls durch Zugabe von Reglern zur Polymerisationsmischung erniedrigt werden.

10 Der Polymerisationsprozeß wird bevorzugt so gesteuert, daß das Polymer in Form eines feinteiligen Pulvers anfällt, das gegebenenfalls einem geeigneten Trenn-, Trocknungs- oder Mahlverfahren unterworfen wird.

15 Ziel der erfindungsgemäßen Verwendung der beschriebenen Copolymerate ist vor allem der Einsatz dieser Substanzen als Verdicker, Gelbildner und als Emulgatoren für technische, pharmazeutische und insbesondere kosmetische Anwendungen,
20 beispielsweise in Cremes, Lotionen oder Gelen. Die beschriebenen Copolymerate eignen sich gut zum Verdicken wässriger Systeme unter Ausbildung verdickter Gele, nachdem das dispergierte Polymer durch Zugabe einer Base wie z.B. Triethanolamin, NaOH, KOH, 2-Amino-2-methyl-1-propanol,
25 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Diisopropanolamin oder Tetrahydroxypropylethylendiamin ausreichend neutralisiert worden ist. Auf ähnliche Weise lassen sich die Polymere zur Herstellung sehr stabiler Emulsionen aus einer Wasser- und einer Ölphase, insbesondere von Öl-in-Wasser-Emulsionen,
30 verwenden. Gegenüber herkömmlichen Emulgatoren genügen im allgemeinen geringere Einsatzmengen des Polymeren, um dauerhaft stabile Emulsionen zu erhalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische Zubereitungen, welche die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerate als Verdickungs- oder Dispergiermittel in den hierfür üblichen Mengen, also etwa 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Ein Teil der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate stellt neue Stoffe dar, deshalb betrifft die Erfindung weiterhin Copolymerisate, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von

5

A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäurean-

10 hydride mit

B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe

15

(1) ein- oder mehrfach ungesättigte C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäure, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,

20

(2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,

25

(3) ein- und mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie Ester hieraus mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren und

30

(4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können,

C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und

35

D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer.

40 Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Aufgrund der chemischen Natur der langkettigen Comonomere B können die hydrophoben Anteile des Polymers nicht hydrolytisch entfernt werden; die besondere

Verdicker- und Dispergierwirkung bleibt deshalb auch unter stark hydrolytischen Bedingungen erhalten. Die Comonomeren B haben außerdem ein deutlich geringeres toxisches Potential als beispielsweise die aus dem Stand der Technik als Comonomere bekannten Acrylatverbindungen.

Die Synthese der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerivate gelingt überraschenderweise gut, obwohl einerseits Alkylvinylether in Gegenwart sauer reagierender Verbindungen be-
10 kanntermaßen zur kationischen Autopolymerisation oder Hydrolyse neigen und andererseits Verbindungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen, insbesondere Verbindungen mit mittelständigen olefinischen Doppelbindungen, unter radika-
15 lischen Bedingungen als schlecht polymerisierbar gelten, da sie unter üblichen Bedingungen oft nur ungenügend homopolymerisierbar sind oder selbst als regelnde Komponente bei der Polymerisation anderer Monomerer bekannt sind.

Beispiele

20 Soweit nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

25 In einem 3 l-Planschliffkolben wurden 1400 ml 1,1,1-Trichlorethan, 250 g Acrylsäure, 1,5 g Pentaerythrittriallylether und 10 g 1-Octadecen verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült. Im Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Röhren erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus 100 ml 1,1,1-Trichlorethan und 0,4 g Dilauroylperoxid zugegeben. Nach weiteren 3 h wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit 500 ml 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

35 Zur Bestimmung der Gelviskosität wurde in einem Becherglas 1,0 g des Polymeren in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Röhren wurden 10 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung zugegeben. Die Viskosität des erhaltenen Gels wurde mit einem
40 Handviskosimeter (Hake VT-02) zu 8,0 Pa.s bestimmt. Durch Ausstreichen auf eine Glasplatte konnte man erkennen, daß das Gel glatt und annähernd stippenfrei war.

Zur Kontrolle der Emulgierfähigkeit wurden 0,4 g des Polymeren in ein Becherglas eingewogen und in 30 ml Paraffinöl dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend 4 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung unter intensivem
5 Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde mit einem Dispergieraggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Viskosität wurde wie oben zu 17,6 Pa.s bestimmt. Die Struktur der Emulsion wurde nach 1 h durch Ausstreichen auf eine Glasplatte begutachtet. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität
10 wurde die Emulsion in einen 100 ml-Standzyylinder gefüllt und nach 14 d bewertet. Die Emulsion zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Tendenz, sich zu trennen.

Beispiele 2 bis 19

15 In Analogie hierzu wurden die Beispiele 2 bis 19 durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

20

25

30

35

40

Tabelle 1

Zusammensetzung und Viskositäten der Copolymerivate aus Beispiel 2 bis 19

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvans [Vol.-Verh.]	Viskosität [Pa.s] Emulsion
			Gel	
2	10 g 1-Hexadecen a)	1,5 g PETA	Cyclohexan	21,5 17,5
3	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	22,0 19,5
4	10 g Mischung aus 60 % 1-Eicosen und 40 % 1-Tetra- cosen	1,5 g PETA	Cyclohexan	23,0 19,0
5	Mischung aus C ₂₄ -C ₃₀ -1-Alkenen der ungefähren Zu- sammensetzung C ₂₆ H ₅₂	1,5 g PETA	Cyclohexan	24,6 19,5
6	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	iso-Propylacetat	13,5 12,0
7	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Ethylacetat / Cyclohexan (1:1)	25,0 18,5
8	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Ethylacetat / Cyclohexan (1:3)	22,5 18,0
9	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Methyl ethyl ke- ton/Cyclohexan (1:1)	20,5 18,0

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Viskosität [Pa.s] Emulsion
			Gel	
10	10 g 1-Octadecen	1,5 g Pentaal- lylsaccharose	Cyclohexan	21,0
11	10 g 1-Octadecen	1,5 g Methacryl- säureallylester	Cyclohexan	12,0
12	10 g 1-Octadecen	2,0 g PETA	Cyclohexan	19,0
13	10 g 1-Octadecen	1,0 g PETA	Cyclohexan	17,5
14	10 g 1-Octadecen	0,5 g PETA	Cyclohexan	12,3
15	10 g 1-Octadecen	0,2 g PETA	Cyclohexan	5,2
16	40 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	19,0
17	20 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	20,0
18	5 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	19,0
19	1,5 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	18,5

Bei allen Beispielen 2 bis 19 wurden 250 g Acrylsäure als Komponente A eingesetzt.

PETA = Pentaerythrittriallylether

- a) Die Hälfte der Acrylsäuremenge wurde erst nach Erreichen der Temperatur von 80°C während 2 h zugetropft.

Beispiel 20

In einem 3 l-Planschliffkolben wurden 1400 ml 1,1,1-Trichlorethan, 250 g Acrylsäure, 1,5 g Pentaerythrittriallylether und 10 g Ölsäure verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült. Im Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Röhren erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus 100 ml 1,1,1-Trichlorethan und 0,4 g Dilauroylperoxid zugegeben. Nach weiteren 3 h wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt filtriert, mit 500 ml 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Zur Bestimmung der Gelviskosität wurde in einem Becherglas 1,0 g des Polymeren in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Rühren wurden 10 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung zugegeben. Die Viskosität des erhaltenen Gels wurde mit einem Handviskosimeter (Hake VT-02) zu 8,0 Pa.s bestimmt. Durch Ausstreichen auf eine Glasplatte konnte man erkennen, daß das Gel glatt und annähernd stippenfrei war.

Zur Kontrolle der Emulgierfähigkeit wurden 0,4 g des Polymeren in ein Becherglas eingewogen und in 30 ml Paraffinöl dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend 25 4 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung unter intensivem Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde mit einem Dispergieraggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Viskosität wurde wie oben zu 7,6 Pa.s bestimmt. Die Struktur der Emulsion wurde nach 1 h durch Ausstreichen auf eine 30 Glasplatte begutachtet. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität wurde die Emulsion in einen 100 ml-Standzyylinder gefüllt und nach 14 d bewertet. Die Emulsion zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Tendenz, sich zu trennen.

35 Beispiele 21 bis 61

In Analogie hierzu wurden die Beispiele 21 bis 61 durchgeführt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2

Zusammensetzung und Viskositäten der Copolymerisate aus Beispiel 21 bis 61

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvans [Vol.-Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Gel	Viskosität [Pa.s] Emulsion
21	20 g Eruca-säure	1,5 PETA	1,1,1-Tri-chlorehan	80	10,2	5,2
22	20 g Ölsäure	1,5 PETA	1,1,1-Tri-chlorehan	80	9,1	6,9
23	20 g Oleylalkohol	1,5 PETA	1,1,1-Tri-chlorehan	80	6,5	3,8
24	20 g Oleylamin	1,5 PETA	1,1,1-Tri-chlorehan	80	8,5	11,3
25	20 g Ölsäure-methylester	1,5 PETA	1,1,1-Tri-chlorehan	80	9,1	7,9
26	20 g Oleylacetat	1,5 PETA	1,1,1-Tri-chlorehan	80	8,6	8,7
27	20 g Linolsäure	1,5 PETA	1,1,1-Tri-chlorehan	80	4,3	2,5
28	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Cyclohexan	80	15,1	9,0
29	14 g Olivenöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	19,0	13,4
30	14 g Rüböl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	12,6	7,4
31	14 g Leinöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	2,8	2,9

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Gel Viskosität [Pa.s] Emulsion
32	14 g Sonnenblumenöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	15,3 9,2
33	14 g Sojaöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	12,7 6,7
34	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Ethylacetat / Cyclohexan (1:3)	80	14,3 8,6
35	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Ethylacetat / Cyclohexan (1:1)	80	12,9 8,4
36	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Ethylacetat	80	11,8 7,9
37	14 g Ölsäure	1,5 PETA	iso-Propyl-acetat	80	13,1 9,1
38	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Methylethylketon/Cyclohexan (1:2)	80	11,2 6,2
39	14 g Ölsäure	1,5 PETA	n-Hexan	80 (bei 1,5 bar)	13,3 7,0
40	14 g Ölsäure	1,5 Pentaalylsaccharose	Cyclohexan	80	13,2 8,1
41	14 g Ölsäure	1,5 Methacrylsäureallylester	Cyclohexan	80	9,0 6,7
42	14 g Ölsäure	1,5 g Trimethylolpropan-diallylether	Cyclohexan	80	10,1 4,9

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Gel	Viskosität [Pa.s] Emulsion
43	14 g Ölsäure	0,3 g Methylisacrylamid	Cyclohexan	80	4,9	3,2
44	14 g Ölsäure	1,8 g PETA	Cyclohexan	80	10,8	6,7
45	14 g Ölsäure	1,2 g PETA	Cyclohexan	80	14,7	9,1
46	14 g Ölsäure	0,9 g PETA	Cyclohexan	80	11,1	7,2
47	14 g Ölsäure	0,6 g PETA	Cyclohexan	80	7,4	4,3
48	14 g Ölsäure	0,3 g PETA	Cyclohexan	80	5,2	3,6
49	14 g Ölsäure	--	Cyclohexan	80	2,2	2,9
50	40 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	12,5	8,3
51	10 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	12,9	14,3
52	6 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	11,7	9,2
53	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	11,3	5,1
54	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80 a)	14,1	7,7
55	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80 b)	12,5	8,6
56	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80 c)	9,2	10,1
57	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	60 d)	10,0	7,2
58	20 g Oleylalkohol	1,5 g PETA e)	1,1,1-Tri-chlorethan	80	16,2	11,4
59	20 g Oleylalkohol	1,5 g PETA 2 g TGO	1,1,1-Tri-chlorethan	80	19,1	10,5

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Gel	Viskosität [Pa.s] Emulsion
60	20 g Oleylalkohol	1,5 g PETA f)	1,1,1-Tri-chlorethan	80	11,9	4,9
61	20 g Oleylalkohol	1,5 g PETA g)	1,1,1-Tri-chlorethan	80	11,7	6,3

Bei allen Beispielen 21 bis 61 wurden 250 g Acrylsäure als Komponente A eingesetzt.

PETA = Pentaerythrittriallylether,

TGO = Dioleylester eines Polyglycerinethers mit Polymerisationsgrad 3

- a) 0,2 g Dilauroylperoxid als Initiator
- b) 1,2 g Dilauroylperoxid als Initiator
- c) 0,6 g Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat als Initiator
- d) 0,4 g tert.-Butylperneodecanoat als Initiator
- e) 2 g Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat (90:10/M_w=20000) als Zusatz
- f) 10 g Kaliumcarbonat als Zusatz
- g) 2 g Wasser als Zusatz

Beispiel 62

- In einem 3 l Planschliffkolben wurden 1400 ml 1,1,1-Trichlo-
5 rethan, 250 g Acrylsäure, 1,5 g Pentaerythrittriallylether und 10 g Octadecylvinylether verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült. Im Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Rühren erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus 100 ml 1,1,1-Trichlorethan und 0,4 g Dilau-
10 roylperoxid zugegeben. Nach weiteren 3 h wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit 500 ml 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.
- 15 Zur Bestimmung der Gelviskosität wurde 1,0 g des Polymeren in einem Becherglas in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Rühren wurden 10 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung zugegeben. Die Viskosität des erhaltenen Gels wurde mit einem Handviskosimeter (Hake VT-02) zu 10,0 Pa.s bestimmt. Durch
20 Ausstreichen auf eine Glasplatte konnte man erkennen, daß das Gel glatt und annähernd stippenfrei war.

Zur Kontrolle der Emulgierfähigkeit wurden 0,4 g des Polymeren in ein Becherglas eingewogen und in 30 ml Paraffinöl dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend 4 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung unter intensivem Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde mit einem Dispergieraggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Viskosität wurde wie oben zu 8,0 Pa.s bestimmt. Die Struktur der Emulsion wurde nach 1 h durch Ausstreichen auf eine Glasplatte begutachtet. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität wurde die Emulsion in einen 100 ml-Standzyylinder gefüllt und nach 14 d bewertet. Die Emulsion zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Tendenz, sich zu trennen.

35 Beispiele 63 bis 75

In Analogie hierzu wurden die Beispiele 63 bis 75 durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 3
Zusammensetzung und Viskositäten der Copolymerivate aus Beispiel 63 bis 75

Bsp. Nr.	Coomonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Gel	Viskosität [Pa.s] Emulsion
63	10 g Octadecylvi-nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	19,0	10,0
64	10 g Dodecylvi-nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	15,0	10,0
65	10 g Octadecyl-heptaethylenoxy-vinylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	15,0	8,5
66	10 g Octadecylvi-nylether	1,5 g PETA	iso-Propylacetat	13,0	11,0
67	10 g Octadecylvi-nylether	1,5 g PETA	Ethylacetat/ Cyclohexan (1:1)	16,0	8,0
68	10 g Octadecylvi-nylether	1,5 g Pentaaallyl-saccharose	Cyclohexan	21,0	13,0
69	10 g Octadecylvi-nylether	1,5 g Methacryl-säureallylester	Cyclohexan	12,0	9,5
70	10 g Octadecylvi-nylether	2,0 g PETA	Cyclohexan	17,0	12,0
71	10 g Octadecylvi-nylether	1,0 g PETA	Cyclohexan	16,5	14,0

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Gel	Viskosität [Pa.s] Emulsion
72	10 g Octadecylvi- nylether	0,5 g PETA	Cyclohexan	12,5	7,0
73	20 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	14,0	9,0
74	5 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	28,0	16,0
75	1,5 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	21,0	15,0

Bei allen Beispielen 63 bis 75 wurden 250 g Acrylsäure als Komponente A eingesetzt.
 PETA = Pentaerythrittritallylether

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von
 - 5 A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit
 - 10 B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe
 - 15 (1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
 - (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,
 - (3) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,
 - (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
 - 20 (5) end- oder mittelständiger C₁₃- bis C₃₀-Alkene,
 - C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40

- D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,
5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel.
2. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
10 A) 75 bis 99,45 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
 B) 0,5 bis 24,95 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
15 C) 0 bis 24,45 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
 D) 0,05 bis 5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.
- 20 3. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, bei deren Herstellung als Komponente A Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid verwendet wurden.
- 25 4. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei deren Herstellung als Komponente B eine oder mehrere langkettige Verbindungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen aus der Gruppe
30 (1) ein- bis vierfach ungesättigter C₁₄- bis C₂₄-Monocarbonsäuren sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C₁- bis C₄-Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
35 (2) ein- bis vierfach ungesättigter aliphatischer primärer C₁₄- bis C₂₄-Amine,
 (3) ein- bis vierfach ungesättigter primärer C₁₄- bis C₂₄-Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten
40 C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,

(4) der (C_{10} - bis C_{25} -Alkyl)vinylether, welche bis zu 10 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und

5 (5) endständiger C_{14} - bis C_{24} -Alkene

eingesetzt wurden.

10 5. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei deren Herstellung als Komponente D Allylether von Pentaerythrit, Trimethylolpropan oder Saccharose mit mindestens zwei Allylethereinheiten im Molekül sowie Methacrylsäureallylester, Oleyl(meth)acrylat oder Methylenbisacrylamid verwendet wurden.

15 6. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in kosmetischen Zubereitungen.

20 7. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in pharmazeutischen Zubereitungen.

25 8. Copolymerivate, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

30 A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

35 B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe

40 (1) ein- und mehrfach ungesättigter C_8 - bis C_{30} -Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C_1 - bis C_4 -Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,

- (2) ein- und mehrfach ungesättigter aliphatischer
C₈- bis C₃₀-Amine,
5 (3) ein- und mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Al-
kohole sowie deren Estern mit gesättigten
C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren und
10 (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu
25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten
können,
15 C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Mo-
nomerer und
D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen
mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Grup-
pen im Molekül als Vernetzer.
20 9. Kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, enthal-
tend Copolymerivate gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als
Verdickungs- und Dispergiermittel in den hierfür übli-
chen Mengen.

25

30

35

40

Verwendung von Copolymerisaten aus Carbonsäuren und langketigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen als Verdickungs- oder Dispergiermittel

5

Zusammenfassung

Verwendung von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

10

A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäurean-

15

hydride mit

B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe

20

(1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern und Polyglycerinestern,

25

(2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,

30

(3) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie Ester hieraus mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,

35

(4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und

(5) end- und mittelständiger C₁₃- bis C₃₀-Alkene,

40

C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und

- D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,
- 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel insbesondere in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

10

15

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1.5 C08F220/04; A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1.5 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 335 624 (MACROCHEM CORP.) 4 October 1989 see claims 1,2 see page 3, line 1 - page 7, line 28 see page 10, line 36 - page 10, line 44 ----	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 1993 (05.08.93)

Date of mailing of the international search report

16 August 1993 (16.08.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300903
SA 72824

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0335624	04-10-89	JP-A- 2028207	30-01-90